

Helsinki 5.12.2003

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 08 JAN 2004

WIPO PCT



Hakija
Applicant

Valtion teknillinen tutkimuskeskus
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20021904

Tekemispäivä
Filing date

25.10.2002

Kansainvälinen luokka
International class

C08B

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Uudet tärkkelyspohjaiset koostumukset ja menetelmä niiden valmistamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

RULE 17.1(a) OR (b)

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED
BUT NOT IN COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Marketta Tehikoski
Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu 50
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

BEST AVAILABLE COPY

Uudet tärkekelyspohjaiset koostumukset ja menetelmä niiden valmistamiseksi

- 5 Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää tärkekelykoostumusten valmistamiseksi.

- 10 Tällaisen menetelmän mukaan tärkekelyksen esterit tai eetterijohdannainen saatetaan happamissa olosuhteissa reagoimaan sellaisen alkanolin kanssa, joka sisältää 1 - 6 hydroksyyli-ryhmää, ja reaktiotuote otetaan talteen sellaisenaan tai saatetaan jatkokäsittelyyn.

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 19 mukaisia uusia tärkekelys johdannais-pohjaisia koostumuksia sekä patenttivaatimuksen 21 mukaista käyttöä.

- 15 Luonnon tärkekelys on kemialliselta funktionaalisuudeltaan yksinkertainen yhdiste, joka sisältää glukoosiyksikköä kohden 3 hydroksyyli-ryhmää. Luonnon tärkekelyksen polymeeri-komponentit ovat amyloosi ja amylopektiini. Näiden polymeerien keskinäiset suhteet ja molekyyli-painot voivat vaihdella kasvilajin mukaan. Amyloosi on lineaarinen polymeeri, jossa glukoosiyksiköt ovat liittyneet toisiinsa 1- (alfa)- 4- glykosididoksilla. Amylopek-
20 tiini, joka on tärkekelyksen haaroittunut pääkomponentti, sisältää lisäksi 1-(alfa)-6-glyko-sididoksia. Luonnon tärkekelyksistä perunatärkekelys sisältää edelleen C-6 -asemaan esteröitynyttä ortofosforihappoa keskimäärin 1 fosfaattiryhmän per 200-400 glukoosi-yksikköä. Näiden fosfaattiryhmien anionisella luonteella on selitetty perunatärkekelys-vesidispersioiden parempaa stabiilisuutta muihin luonnontärkekelyksiin verrattuna.
- 25 Perinteisesti kemiallisesti valmistettuja tärkekelyksen fosforihappoestereitä on käytetty lisäämään esim. neopreenikumipohjaisten lateksiliinujen sitoutumislujuutta ja sitoutumisen nopeutta.
- 30 Tärkekelyksen transglykosylaatiotuotteet ovat ennestään tunnettuja. Luonnontärkekelyksestä on valmistettu transglykosylaatiotuotteita saatamalla tärkekelys reagoimaan erilaisten alkoholien, kuten metanolin, etanolin, butanolin, etyleeniglykolin, propyleeniglykolin tai glyserolin, kanssa happamissa olosuhteissa, jolloin muodostuu alkyyli- tai hydroksi-alkyyli-glukoosidihdisteitä, joita tässä yhteydessä kutsutaan transglykosylaatiotuotteiksi.
- 35 Niissä anhydroglukoosin C-1 -asemaan on liittynyt alkyyli- tai hydroksi-alkyyli-ryhmä. Vastaavia yhdisteitä on myös valmistettu tärkekelyksen monomeerista eli glukoosista.

Tunnetussa tekniikassa, jossa on tähdätty oligomeerisiin tuotteisiin, on transglykosylaatiolla ensin tuotettu butyyli- α -glukosideja. Valmistusprosessin lähtöaineena on ollut glukoosi tai tärkkelys. Kun lähtöaineena on käytetty tärkkelystä, on jouduttu käyttämään painetta 4×10^5 Pa ja 120°C :n lämpötilaa. Glukoosista lähtötilassa voidaan toimia normaali-
 5 paineessa.

Butyyli- tai metyyli- α -glukosideista on edelleen valmistettu alkyyli- α -glukosideja antamalla butyyli- tai metyyli- α -glukosidien reagoida happamissa olosuhteissa toisen, tavallisesti pitkän hiiliketjun omaavan alkoholin kanssa. Tällöin reaktion ensimmäisessä vaiheessa käytetty
 10 alkoholi (butanoli tai metanoli) korvaunuu toisen vaiheen pitkähiiliketjuisella alkoholilla. Toisessa vaiheessa on käytetty painetta 2×10^3 Pa.

Anhydroglukoosin ketjunpituus – polymeroituvuustensa DP ilmaistuna – on ollut 1-7 eli sen molekyylipaino on ollut maksimissaan $1135 + (\text{hydroksi})_n$ alkyylioksidi-
 15 ketju.

Käytettyä tekniikkaa on kuvattu julkaisussa Manfred Biermann, Karl Schmidt und Paul Schulz, "Alkylpolyglukoside-Technologie und Eigenschaften", Starch/Stärke 45 (1993) Nr.8 S. 281-288

Transglykosylaatiotekniikkaa on myös käytetty pinta-aktiivisten aineiden valmistamiseen hieman eri reaktiotietä käyttämällä. Niinpä diolilla tai glyserolilla transglykosylaatioreaktio on suoritettu monomeeristeelle saakka, saatu tuote on toisessa vaiheessa käsitelty
 20 etylenioksidi- tai propyleenioksidi- α -glukosidien polyeteriketjun valmistamiseksi, ja kolmantena vaiheena on ollut hydroksi-alkyylieterien esteröinti rasvahapoilla. Tällöin on saatu
 25 tuotteeksi polyalkoksyloidun polyoliglukosidin rasvahappoesteri (M.M. Bean, C.L. Mehlretter, C.A. Willham and T.A. McGuire, "Fatty Acid Esters of Polyalkoxylated polyol glycosides as bread additives", Food Prod. Dev. 1973. Vol. 7, p. 30-32; P.H. Otter, C.L. Mehlretter, C.R. Rist, "Polyoxyethylene Esters of Some Polyol Glycosides and Their Fatty Esters", J. Am. Oil Chem. Soc., 1963, Vol. 40, p. 76-78; ja Peter L. Throckmorton,
 30 Richard R. Egan and David Aelony, Gayle K. Mulberry, Felix H. May "Biodegradable Surfactants Derived from Corn Starch", J. Am. Oil Chem. Soc., 1974, Vol. 51, p. 486-494).

Transglykosylointiin liittyviä ratkaisuja on esitetty patenttikirjallisuudessa. Niinpä US-patentissa 4.011.389 on selostettu, miten ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita voidaan valmista
 35 tärkkelyksestä tai dekstroosista suorittamalla transglykosylaatio propyleeniglykolilla tai metoksyetanolilla ja saattamalla tuote sen jälkeen reagoimaan alkyyliepoksidin, esim. 1,2-epoksidekaanin tai muiden epoksiyhdisteiden kanssa.

DE patentissa 19714166 on esitetty perumatärkkelyksen transglykosylaatio glyserolilla käyttämällä katalyyttina sulfomeripihkahappoa. Tuotteen molekyylipaino oli 16 000 g/mol. Sitä käytettiin 16 % liuoksena mainitussa sovellutuksessa.

5

Pinta-aktiivisten aineiden lisäksi tärkkelyksen transglykosylaatiotuotteille on ehdotettu myös muita käyttöjä. Alkydien valmistamiseksi on ensin suoritettu transglykosylaatio-reaktio etyleeniglykolilla monomeerilasticolle ja tuotteesta on sitten valmistettu erilaisia alkydiharseja (W.G. McKillip, J.N. Kellan, C.N. Impola, R.W. Buckney" Glycol Glycoside in Alkyds" J. Paint. Technol. Vol. 42, No.544, May 1970, p. 312-319).

10

Tärkkelyksen etyleeniglykoli- ja glyserolipohjaisia transglykosylaatiotuotteita on myös käytetty polyeetteritirytinä jäykkien polymeerianivahtojen valmistukseen. Transglykosylaatio on suoritettu tunnettuun tapaan ja tuotteeseen on annettu reagoida propyleeniglykolin kanssa polyeetterin valmistamiseksi ja tätä on käytetty polyolikomponenttina reaktiossa diisosyanaattien kanssa.

15

FI-patenttihakomuksen 20020317 mukaan käytetään tärkkelyksen ja polyolien monomeerisiä ja oligomeerisiä transglykosylaatiotuotteita korkean kiiva-ainepitoisuuden omaavissa tärkkelysliimoissa.

20

Täydellisyyden vuoksi mainittakoon että tärkkelyksen transglykosylaatio diolien ja polyolien, kuten etyleeniglykolin ja glyserolin, kanssa on suoritettu ekstruusioteknisesti. Ekstruusioteknisesti tuotetuista etyleeniglykoliglukosideista on valmistettu edelleen propyleeniglykolin kanssa polyeetteri ja sitä on käytetty polyuretaanivahtojen valmistukseen.

25

FI-patenttihakemuksessa 20020313 esitetään tärkkelysjohdannaisien, etenkin tärkkelysasettaattien transglykosylaatio diolien ja polyolien, kuten etyleeniglykolin ja glyserolin, kanssa, jolloin reaktiotuotteena saadaan asetiloituneita 1-hydroksialkyyli (polyasetyyli)glukosideja). Tämän ratkaisun mukaisesti tärkkelysasettaatin transglykosylaatiotuotteet valmistetaan reagoimalla tärkkelysasettaatti happamaan katalyyttinä läsnä olleessa diolilylimäärän kanssa 120 -140 °C:n lämpötilassa.

30

Yhteenvedona voidaan todeta, että transglykosylaatiotuotteita on valmistettu natiivitärkkelyksestä ja natiivitärkkelysasettaateista, jolloin reaktio on suoritettu olosuhteissa, jotka saavat tärkkelysaketjun pilkkoutumisen anhydroglukoosiyksiköiksi, anhydro-

35

glukoosioligomeereiksi tai vastaaviksi asetyloituneiksi tuotteiksi. FI-patenttihakemuksen 20020313 mukaan kontrolloidaan asetyyliryhmäsihantuntiota anhydroglukoosiyksikoissa. Alkyyli-polyglukosidit ovat olleet käytökelpoisia pinta-aktiivisina aineina. Tärkkelys-
 5 asetaatin transglykosylaatiotuotteet ovat käyttökelpoisia tärkkelyspohjaisten kuumasula-
 liimojen ja poly(asetyylianhidroglyukoosi)-polyesterikopolymeerien valmistuksessa. Ennestään tunnetaan myös vesiliukoisen, monomeerisen metyyli-glukosidin käyttäminen hot-melt liimana.

10 Tekniikan tasoon liittyy epäkohtia, joka rajoittaa tunnettujen tuotteiden käyttökelpoisuutta. Luonnontärkkelyksestä transglykosylaatiolla valmistetut monomeerit ja oligomeerit ovat veteen liukenevia, kuten pinta-aktiivisten aineiden tulee olla, eivätkä siis soveltu sellaisiin kohteisiin, jossa tarvitaan vedenkestoa tai hyvää vesihöyrybarrieria.

15 Transglykosyloinnin reaktiolämpötilan, happokatalyytin ja pitkän reaktioajan vuoksi monet tunnetut koostumukset ovat värillisiä ja niiden liuokset on erikseen valkaistava aktiivihieillä, ennen kuin ne voidaan ottaa käyttöön.

20 Natiivitärkkelyksestä saadussa anhydroglukoosiyksikössä on 4-hiilen OH-ryhmän lisäksi 3 vapaita hydroksyyli-funktiota. Tasta syystä tällaisen transglykosyloidun monomeerin käyttämisen polymeerien yksikkönä johtaa polymeroinnissa hallitsemattomaan tilanteeseen, jossa polymeeriketju saattaa kasvaa mistä vain hydroksyyllisiä. Tuloksena saadaan usein erilaisia haaroituneita ja ristisilloitettuja rakenteita. Tärkkelyksen luontainen polymeerirakenne ja korkea molekyylipaino asettavat rajoituksia uusien polymeerien
 25 työstettävyydelle.

25 Tärkkelyksen OH-ryhmien esteröiminen esim. asetyyliryhmillä lisää polymeerin termistä kestävyyttä ja parantaa olennaisesti polymeerin vedenkestävyyttä. Tunnettujen tärkkelys-
 30 pohjaisten sulaliimakoostumusten käyttökelpoisuutta on tähän saakka kuitenkin rajoittanut synteettisiin polymeereihin perustuvia sulaliimakoostumuksia heikompi termien stabiilius. Tämän vuoksi useisiin tunnettuihin tärkkelysulaliima koostumuksiin joudutaan lisäämään erikseen hapeutumisenestainaineita tai muita termistä stabiiliisuutta parantavia aineita.

35 Luonnon tärkkelysten tai niiden johdannaisien korkea molekyylipaino on pääsääntöinen syy siihen, että niiden transglykosylaatioissa joudutaan käyttämään alkoholikomponenttia ylimäärin, jotta reaktioseoksessa saavutetaan riittävän alhainen viskositeetti ja sekoitusteho. Prosessin kustannuksia lisää tällöin tarve poistaa pesemällä tai tislauksella

ylimääräinen reagoimaton alkoholikomponentti. Lisäksi prosessivaiheessa joudutaan eliminoimaan/neutraloimaan reaktiivi katalyyttinä tarvittava hapan yhdiste.

- 5 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan uudenlaiset tärkkelyspohjaiset tuotteet, jotka luonnontärkkelystä paremmin ja taloudellisemmin soveltuvat esim. liimausteknologiaan, pinnoitus-tekniikkaan ja polymeerien raaka-aineeksi.

- 10 Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että transglykosylaatiotuotteet valmistetaan tärkkelysjohdannaisista, kuten estereistä tai eettereistä, jatkuvatoimisella mekano-kemiallisella ekstruusioprosessilla, jossa alkoholikomponentti ja haluttaessa myös katalysaattori sidotaan kemiallisella sidoksella transglykosylaatiotuotteeseen.

- 15 Kokeemme on pääasiassa suoritettu tärkkelysestereillä ja olemme yllättyneet todella, että käytettävien kemikaalien määrää voidaan alentaa yli 95 % verrattuna aikaisemmin tunnettuun tekniikkaan. Saatavilla transglykosylaatiotuotteilla on vieläpä paremmat tekniset ominaisuudet kuin tunnetulla tekniikalla valmistetuilla.

- 20 Keksinnön avulla on saatua aikaan aivan uudenlaisia tuotteita, jotka koostuvat tärkkelysjohdannaisen transglykosylaatiotuotteesta, joka sisältää fosforipitoisesta haposta johdettuja anioneja, jotka ovat kemiallisesti sitoutuneet tuotteeseen. Näitä voidaan käyttää polymeroinnissa.

- 25 Tässämmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiassa tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaiselle tuotteelle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 19 tunnusmerkkiosassa.

- 30 Keksinnön mukaiselle käytölle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksessa 21.

- 35 Keksinnön avulla saavutetaan tunnettuun tekniikkaan verrattuna huomattavia etuja. 1 - 5 massa % diolia lähtöainetärkkelyksen massasta on täysin riittävä tuottamaan aseteloituneen glukosipolymeerin, jonka moolimassa on luokkaa 10 000 g/mol, hydroksialkyyliyhmiön määrä n. 3 mol-% (vastaa n. 1 massa-% sitoutunutta diolia). Alifosforihapokkeen ollessa katalyyttinä voidaan prosessointilämpötilana käyttää tuotetta vahingoittamatta 170 -190

°C:n lämpötilaa. Korkealla lämpötilalla voidaan luonnollisesti myös lyhentää tarvittavaa viipymäaika.

- 5 Reaktiivisen ekstruusiojärjestelmän avulla voidaan homogenisoida massa ja edistää kemikaalien tunkeutumista tärkkelyspartikkeleiden sisään ennen varsinaista reaktiota. Mekaanisella muokkauksella korvataan kemiallisten väliaineitten käyttö.

- 10 Keksinnon avulla voidaan saavuttaa merkittävä konversio lähtöaineina käytettäviin dioleihin ja katalysaattoreihin nähden. Niinpä teknisissä tuotteissa lähtöaineina käytettyjä dioleja ja katalysaattoreita ei välttämättä tarvitse poistaa reaktioseoksesta. Parantuneen reaktiotehokkuuden vuoksi reaktiossa syntyy minimaalinen määrä monomeerisiä reaktiotuotteita, jotka alentavat halutun polymeerisen transglykosylaatiotuotteen saantoa.

- 15 Korkean substituutioasteen ($DS > 1$) tärkkelysesterien, kuten tärkkelysasettaalien, pohjalta valmistettujen transglykosyloitujen tuotteiden tärkeimmän liima-ainesovelluksen muodostavat kuumasulaliimat, joissa voidaan hyödyntää niiden vedenkestoa.

- 20 Keksinnon avulla saatavat tuotteet ovat uusia silloin, kun ne esteriryhmien lisäksi sisältävät fosfaatti- tai fosfiittifunktion. Näillä uusilla tuotteilla on yllättäviä ja arvokkaita ominaisuuksia. Niitä voidaan mm. käyttää polymeroinnin lähtöaineena, koska niissä on yleensä vain kaksi (korkeintaan kolme) vapaata hydroksyylifunktiota, joiden kautta ne voivat reagoida. Ne muodostavat siksi lineaarisen tai vain vähäisessä määrin ristisilloitetun blokkikopolymeerin rakennelohkon.

- 25 Keksinntä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja muutaman esimerkin avulla.

- 30 Kuten yllä on selostettu, keksinnön tärkkelyspohjainen komponentti on "funktionaalinen tärkkelysjohdannainen". Tällä tarkoitetaan tärkkelyksestä kemiallisella reaktiolla saatavaa tuotetta, jonka anhydroglukoosiyksikoista ainakin osassa on hydroksyylifunktioita modifioivia ryhmiä. (ks. edellä) Tyypillisesti tärkkelysjohdannainen on natiivista tärkkelyksestä, hydrolysoidusta tärkkelyksestä, hapetetusta tärkkelyksestä, silloitetusta tärkkelyksestä tai gelatinoidusta tärkkelyksestä valmistettu tärkkelysesteri, tärkkelyssetteri, tärkkelyksen sekaesteri/etteri tai oksasiettu tärkkelys. Tärkkelys puolestaan voi pohjautua
- 35 mihin tahansa luonnon tärkkelykseen, jonka amyloosipitoisuus on 0 - 100 % ja amylopek tiipitoisuus 100 - 0 %. Niinpä tärkkelys voi olla peräisin ohrasta, perunasta, vehnästä, kaurasta, herneestä, maissista, tapiokasta, sagosta, riisistä tai sentapuisesta mukula tai

viljakasvista.

- Erityisen edullisesti keksimämme käytettävä tärkkelysjohdannainen pohjautuu mainituista luonnontärkkelyksistä hapettamalla, hydrolysoimalla, silloittamalla, kationoimalla, oksastamalla, eetteröimällä tai esteröimällä valmistettuihin tuotteisiin.

- Sopivaksi on todettu käyttää tärkkelyspohjaista komponenttia, joka on peräisin tärkkelyksen ja yhden tai useamman alifaattisen C₂₋₂₄-karboksyylihapon muodostamasta esteristä. Tällaisen esterin karboksyylihappokomponentti voi tällöin olla johdettu alemmasta alkaanihaposta, kuten etikkahaposta, propionihaposta tai voihaposta tai niiden seoksesta. Karboksyylihappokomponentti voi kuitenkin myös olla peräisin luonnossa esiintyvistä tyydytetystä tai tyydyttämättömästä rasvahaposta. Näistä voidaan esimerkkeinä mainita palmiitinihappo, steariinihappo, öljyhappo, linolihappo ja näiden seokset. Esteri voi myös koostua sekä pitkä- että lyhytketjuisista karboksyylihappokomponenteista. Esimerkkinä mainittakoon asetaatin ja stearaatin sekaesteri. Esterin muodostamiseen voidaan tunnetulla tavalla happujen ohella myös käyttää vastaavia happoanhydridejä sekä happoklorideja ja muita vastaavia reaktiivisia happojohdannaisia.

- Tärkkelyksen rasvahappoesterien valmistus tapahtuu esim. kuten on esitetty alan julkaisuissa Wolff, I.A., Olds, D.W. ja Hilbert, G.E., The acylation of Corn Starch, Amylose and Amylopectin, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1952) 346-349 tai Gros, A.L. ja Feuge, R.O., Properties of Fatty Acid Esters of Amylose, J. Amer. Oil Chemists' Soc 39 (1962) 19 - 24.

- Alla olevissa esimerkeissä keksintöä on havainnollistettu pääasiassa käyttämällä esimerkkinä tärkkelysasetaattien transglykosylaatiotuotteita. Tärkkelysasetaattia voidaan valmistaa antamalla tärkkelyksen reagoita asetanhydridin kanssa katalyytin läsnäollossa. Katalyyttinä käytetään esim. 50 % natriumhydroksidia. Muutkin tunnetut, alan kirjallisuudessa esitellyt asetaattien valmistusmenetelmät soveltuvat tärkkelysasetaatin valmistamiseen. Vaihtelemalla etikkahappoanhydridin määrää, katalyyttinä käytetyn emäksen määrää ja reaktioaikaa, voidaan valmistaa eri substituutioasteen omaavia tärkkelysasetaatteja. Esimerkkinä sopivasta valmistusprosessista mainittakoon FI-patentissa 107386 mainittu menetelmä, jossa esteröinti suoritetaan paineen alaisena.

- Brään edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on esteröity tärkkelys, edullisimmin tärkkelysasetaatti, jonka substituutioaste on 0,5 - 3, edullisesti 1,5 - 3 ja sopivimmuun 2 - 3.

Toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on hydroksialkyyloitu tärkkelys tai tämän esteri. Tällöin erityisen edullisia ovat hydroksi-propyyli-tärkkelys, jonka molaarinen substituutioaste on enintään 1,4, edullisesti enintään 1, ja hydroksi-propyyli-tärkkelysesterit, joiden molaarinen substituutioaste on enintään 1,4 edullisesti enintään 1 ja erityisen edullisesti 0,1 - 0,8, ja substituutioaste on vähintään 2, edullisesti 2,5 - 3.

Transglykosylaatiotuotteet valmistetaan edellä mainituista tärkkelysjohdannaisista saattamalla johdannainen reagoimaan happamissa olosuhteissa sellaisen alkanolin kanssa, joka sisältää 1 - 5 hydroksyyli-ryhmää, ja ottamalla reaktiotuote talteen tai jatkoprosessimalla, joka voi edelleen uusi reaktiovaihe tai sekoitusvaihe.

Yleensä tärkkelysesteriin sekoitetaan aerosolina haluttu määrä mono-, di- tai triolin ja happaman katalyytin seosta reaktioseoksen muodostamiseksi, reaktioseokseen tuodaan mekaanista energiaa ja lämpöä ja tärkkelysesterin reaktio mono-, di- tai triolin kanssa suoritetaan jatkuvaroisena prosessina kuljettavassa ekstruusiolaitteistossa, kunnes tuloksena on polymeerisulate. Reaktiota voidaan kontrolloida säätämällä ekstruusiolaitteiston eri vyöhykkeitten lämpötilaa.

Keksinnön mukaan transglykosylaatioreaktio suodaan edullisesti aikaan muodostamalla alkoholista ja happaman aineen seoksesta aerosoli, joka tasaisesti lisätään pulverimaiseen tärkkelysjohdannaiseen haluttua lopputuotteen moolimassaa vastaavana annostuksena. Pulveri voidaan myös ennen reaktiovaihetta tiivistää mekaanisesti kompaktointilaitteistossa ja suorittaa sen jälkeen reaktiovaihe ja seostus ekstruuderilla.

Alkoholikomponenttina käytetään etenkin alempaa alkanolia, jossa on 1 - 6 hiiliatomia ja 1 - 5 hydroksyyli-ryhmää, etenkin 1 - 3 hydroksyyli-ryhmää. Esimerkkeinä mainittakoon metanoli, etanoli, n-propanoli, isopropanoli, n-butanoli ja sek-butanoli, substituoidut alemmat alkoholit, kuten metoksietanoli, etoksietanoli, metoksimetanoli ja etoksimetanoli, ja alkoholit, jotka sisältävät 2 tai 3 hydroksyyli-ryhmää, kuten eryleeniglykoli, propyleeniglykoli ja glyseroli.

Alkoholikomponenttia käytetään, hydroksyyli-ryhmien lukumäärän mukaan, yleensä 0,01 - 20 paino-% hiilihydraattikomponentin massasta. Yleensä 0,1 - 10 paino-% eryleeni- tai propyleeniglykolia tärkkelysesteristä tai -eetteristä on sopiva määrä.

Transglykosylaatioreaktion happamana katalyytinä käytetään esim. vahvaa mineraali-happoa, kuten rikkihappoa, suolahappoa, typpihappoa, vahvaa orgaanista happoa, kuten para-tolueenisulfonihappoa, metaanisulfonihappoa, beniseenisulfonihappoa tai trifluori-metaanisulfonihappoa, tai mono- tai polyalkyloitua aryyli- mono- tai polysulfonihappoa, 5 kuten ksyleeni- tai kumeenisulfonihappoa tai dodekyylibentseenisulfonihappoa, tai hapanta ioninvaihtohartsia. Happokatalyyttiä käytetään tyypillisesti määrässä, jotka ovat noin 0,0005 – noin 5 mooli-%, edullisesti noin 0,002 – noin 2,0 mooli-%, erityisen edullisesti noin 0,015 – 0,3 mooli-%, käytetyn hiilihydraatin määrästä.

10 Keksinnon erityisen edullisen sovellutusmuodon mukaan katalyyttinä käytetään fosforipitoista happoa, kuten fosforihappoa H_3PO_4 , alifosforihapoketta, H_3PO_2 tai fosforihapoketta, H_3PO_3 . Hapon anioni sitoutuu reaktion aikana transglykosylaatiomoneeseen tarkkelyksen monimassan alentuessa. Tästä syystä fosforihapon tai sen johdannaisen määrä vähenee reaktion edistytessä. Vaikka tuottot säilyttävät lähtöaineen 15 perusominaisuudet, saadaan etua transglykosylaation aikana tapahtuvasta fosforihappojen liittymisestä reaktiotuotteeseen. Fosforihappokatalyyysin vaikutus tulee näkyviin esim. lopputuotteen värityksyytenä ja parantuneena lämmönkestävyytenä.

20 Tarkkelysasetaan pilkkomista transglykosylaatiolla jatkuvatoimisella mekaanis-kominaalisella tai ekstruusioteknisellä prosessilla ei ole ennestään tunnettua. Tässä keksinnössä käytetty ekstruusioteknikka voidaan käytännössä toteuttaa esimerkiksi reaktiivisella ekstruusiolajitelällä, jossa on seuraavat vaiheet:

1. Kemikaalien annostelu hienojauhettuun tarkkelykseen

25 Kemikaalit, eli alkanoli ja hapan katalyytti, sekoitetaan jauhemaisessa muodossa olevaan tarkkelysmateriaaliin. Tämä suoritetaan sopivimmin erillisessä leijupeti-tyyppisessä sekoituslaitteessa, joita on kaupallisesti saatavissa useita erilaisia, joista esimerkiksi mainittakoon norjalaen Forberg. Nestemäiset kemikaalit annostellaan tässä laitteessa 30 sumumaisena sopivalla suuttimella. Aerosolin pisarakoko on sopivimmin alueella 100 – 10.000 nm. Tarvittaessa sumutettavaan nesteeseen voidaan sekoittaa pinta-aktiivisia aineita. Jauhemaiset kemikaalit annostellaan hienojauhettuna, mieluiten nestemäisten kemikaalien jälkeen. Jauhemaisen komponenttien hiukkaskoko on yleensä noin 0,001 – 5 mm, edullisesti noin 0,01 – 1 mm. Nestemäisten kemikaalien väkevyys valitaan niin, että 35 kokonaisnestemäärä pysyy riittävän pienenä, tässä tyypillisesti alle 30 %, edullisesti noin 5 – 25 %, kuiva-ainecosta laskettuna. Tällä parannetaan ajottavuutta ekstruuderissa.

2. Esisekoitetun massan kompaktointi

- Esisekoitettu massa voidaan kompaktoida ja granuloida tarvittaessa. Tällä parannetaan massan kulkua ekstruuderin syöttöalueella ja nostetaan tuottoa. Kompaktoreita on
- 5 kannallisesti saatavilla useita erilaisia, joista tässä mainittakoon esimerkkinä saksalainen Kahl.

3. Ekstruusio

- 10 Massascos johdetaan sitten ekstruuderitekniseen laitteistoon, jossa tapahtuu reaktiovaihe.

- Ekstruuderit voi olla 1- tai 2-ruuvityyppiä. Edullinen muoto on 1-ruuviekstruuderin yksinkertaisen rakenteensa ja pienempien kustannusten vuoksi. 1-ruuviekstruuderin ruuvi voi olla yksinkertainen kuljettava ruuvi, jossa voidaan käyttää erillisiä, esim. Maddock-
- 15 tyyppisiä, sekoitusosia ja syöttövyöhykkeen jälkeistä kompressiota, esim. suhteessa 1:1,5 – 1:10, edullisesti noin 1:2 – 1:4, tyyppillisesti noin 1:3. Suhteellisen kuivan tärkkelys-kemikaaliseoksen ajaminen ruuviekstruuderissa on helppoa, kunhan ruuvien syöttövyöhykkeessä on tilavuutta riittävästi ja massan liika lämpeneminen estetään esim. jäähdyttämällä vaippaa syöttövyöhykkeessä.

- 20 Ekstruuderin vaippa varustetaan tavanomaisilla lämmitysvastuksilla syöttövyöhykkeen jälkeen. Niissä tapauksissa, joissa käsitellyn massan happamuus on korkea, on ruuvien ja vaipan materiaalit valittava vastaavasti. Ekstruuderin suutin valitaan lähinnä jatkokäsittelyn vaatimusten mukaan. Tavallisesti massa joko jäähdytetään ja granuloidaan tai
- 25 applikoidaan suoraan kohteeseen.

Ekstruusion lämpötila on yleisesti noin 105 – 200 °C, edullisesti noin 110 – 190 °C.

- On tyyppistä, että ajettaessa suhteellisen kuivaa tärkkelys-kemikaaliseosta erityisesti 1-
- 30 ruuviekstruuderilla, korkean paineen muodostaminen ei ole mahdollista. Tästä johtuen käytetään varsinaisessa ekstruuderissa suhteellisen väljää suutintyökäluä ja jos painetta tarvitaan applikointiin, paine nostetaan erillisellä ekstruuderin jälkeisellä sulapumpulla. Granuloitu muoto voidaan ajaa peräkkäisissä ekstrudareissa, jos tuotteen laatu ja ominaisuudet kehittyvät prosessointikierrosten mukana. Tarvittaessa massa voidaan
- 35 jäähdytyksen jälkeen tapauskohtaisesti jauhaa, pestä ja kuivata.

Kompaktoitu ja granuloitu reaktioseos voidaan myös johtaa kuumennusuuniin, jossa transglykosylaatio tapahtuu tärkkelyspolymeerirakeissa.

4. Jälkikäsittely

5

Saatavat transglykosylaatiotuotteet voidaan saattaa lisäreaktioon tai ne voidaan formuloida jatkokäyttöä varten. Tavallisesti massa joko jäähdytetään ja granuloidaan tai applikoidaan suoraan kohteeseen. Granuloitu muoto voidaan ajaa peräkkäisissä ekstruuderissa, jos tuotteen laatu ja ominaisuudet kehittyvät prosessointikierron mukana. Tarvittaessa

10

massa voidaan jäähdytyksen jälkeen tapauskohtaisesti jauhaa, pestä ja kuivata. Eräs tavanomainen tapa toimia on ottaa reaktiointite talteen saostamalla se veteen ja erottamalla sakka, joka pestään ja kuivatetaan. Koska alkanolin määrä on pieni, eikä nestemäisiä väliaineita käytetä, tässä keksinnössä alkanolia ei tarvitse haihduttaa pois reaktion jälkeen.

15

Kuten seuraavasta käy ilmi, uusien tuotteiden erityisen edullinen käyttöalue on kuumasulajit. Niiden valmistamiseksi transglykosylaatiotuotteisiin sekoitetaan plastisointiainetta. Plastisointiaineen määrä on tällöin sopivimmin 0,01 – 95 paino-%, edullisesti noin 1 – 50 paino-%, tyypillisesti noin 30 – 50 paino-% koostumuksen painosta. Käytettäväksi sopivat mitkä tahansa monomeeriset tai polymeeriset plastisointiaineet.

20

Edullisesti käytetään kuitenkin monomeerisiä, kuten yhtä tai useampaa seuraavista: triasetiini, diasetiini, monoasetiini, trietyylisitraatti, tributyylisitraatti, asetyylietrietyylisitraatti, asetyylitributyylisitraatti, dimetyylisukkinaatti, dietyylisukkinaatti, meripihkahapon ja diolien oligoesteri, etyyliilaktaatti, metyyliilaktaatti, glyserolin rasvahappoesteri, risiinöljy, oliiviöljy, rypsiöljy, mähkyöljy, dibutyylifalaatti ja dietyylifalaatti.

25

TG-motteiden ominaisuudet

Keksinnön avulla aikaansaadaan tuotteita, joilla on erittäin mielenkiintoisia ominaisuuksia. Niinpä transglykosylaatioreaktion olosuhteita ja reaktioaikaa sekä reagenssimääriä

30

varioimalla voidaan vaikuttaa tuotteen molekyylipainoon ja esteröivän ryhmän (esim. asetyylin) sisältöön, mikä mahdollistaa esim. liiman (ks. alla) ominaisuuksien muuntelejan (viskositeetti, tarraavuus, sulamislämpötila, hydrofobisuus). Esillä olevan keksinnön mukaisesti tärkkelyksen moolimassan säätely tapahtuu lämpötilan, katalyytin, viipymääjän ja valmistuslaitteiston dimensioiden, kuten kuljettavan ruuvien pituuden säätelyllä.

35

Olemme todenneet, että tärkkelysjohdannaiseen lisätyt funktionaaliset ryhmät, etenkin esteriryhmät yhdessä fosforihapposubstituenttien kanssa suojaavat tuotteet värinmuutok-

- 5 selta transglykosyloinnin aikana. Fosforihapposubstituentteja ovat alifosforihapokkeesta saadut hypofosfiittiryhmät, fosforihapokkeesta saadut divety- ja vetyfosfiittiryhmät sekä fosforihaposta saadut fosfaattiryhmät. Koska tuotteet ovat valkoisia, niillä voidaan liimata esim. sellaisia paperi tai kartonkituotteita, joiden opasiteetti on suhteellisen huono, ilman että liima näkyy läpi.

- 10 Mitä tulee transglykosylaatiotuotteen rakenteeseen ja biohajoavuuteen, esillä olevan keksinnön mukaan reaktiota voidaan ohjata siten, että vaikutetaan C6-hiilessä olevan asetaattiryhmän säilyvyyteen/pilkkoutumiseen. Kirjallisuudessa on osoitettu, että C6-hiilessä olevalla asetaattiryhmällä on entsymaattista biohajoavuutta alentava vaikutus. Olemme yllättävästi todenneet mekaanis-kemiallisesti suoritettua transglykosylaation vaikuttavan myös anhydroglukoosiyksikössä olevien aseryyliryhmien keskinäisiin suhteisiin asemassa C-2, C-3 ja C-6.
- 15 Yhteenvetona keksinnön mukaisen ekstraktioteknikan ja panosreaktioiden sekä näiden avulla aikaansaatavien tuotteiden ja tunnettujen tuotteiden välisistä eroista voidaan esittää seuraavaa:
- Reagenssin määrää voidaan alentaa yli 95 %:lla panosreaktioon verrattuna
 - 20 - Reaktioaika saadaan selvästi lyhennetyksi
 - Polymeeristen, hydrofobisten tuotteiden saannot ovat paremmat kuin panosprosessilla, jossa syntyy enemmän vesiliukoisia tuotteita.
 - Aseryyliryhmät säilyvät paremmin, kun käytetään hypofosforihappoa
 - 25 - Hypofosforihappoa käytettäessä fosfori sitoutuu kemiallisesti tuotteeseen eli tuo transglykosylaatiotuotteeseen antonista funktionaalisuutta, jolla voidaan vaikuttaa esim. tuotteen kompatibiliteettiin eri materiaalien kanssa ja dispergoitavuuteen.
 - Väri on vaaleampi eli tuote on paremmin termisesti stabiili
 - Aseryyliryhmien jakauma anhydroglukoosiyksikössä on erilainen. Hydrolyysiä ei tapahdu C-6 -hiilestä, kuten panosprosessissa. -> Tästä tuotteesta valmistettu
 - 30 polymeeri on rakenteeltaan erilainen ja tapauksessa, jossa lähes kaikki aseryyliryhmät säilyvät, käynnistyy esim. kaprolaktonin renkaan avaava polymerointi glykolin OH-ryhmästä pääsääntöisesti eli lopputuotepolymeerin haaroittuneisuus alenee.

TG-motteiden käyttö

5 Esillä olevan keksinnön mukaisia tärkkelysasetaatin funktionalisoituja transglykosylaation-
tuotteita voidaan käyttää liimoissa. Niistä voidaan etenkin valmistaa kuumasulaliimoja (hot
melt adhesives).

10 Kuumasulaliimoja on aikaisemmin valmistettu tärkkelysasetaateista. EP-hakemus-
julkaisussa 0 603 768 on kuvattu menetelmä, jossa tärkkelysesteistä, ketjunpituus C_2-C_{18} ,
substanssioaste DS 0,3 – 3,0 on valmistettu hot melt –liima plastisoimalla esterä
10 haihtumattomalla polaarilla diluentilla, kuten glyserolilla, etoksyloidulla fenolilla,
etoksyloidulla bisfenoli A:lla, N-(2-hydroksietyyli)-12-stearamidilla, jonka määrä on 20-90
% esterin määrästä. Liimakoostumuksen valinnanvaraisiin komponentteihin kuuluvat
polyvinyylialkoholi tai etyleeni/vinyylialkoholikopolymeeri (määrä 0-35 %), tarttinhartsit
(määrä 0-70 %) sekä antioksidantit (määrä 0-3 %).

15 Komponentit on sekoitettu yhteen Brabender-tyyppisessä ekstruuderissa 130-150 °C:ssa.
Tuotteella on ilmoitettu olevan hyvät tarttumisominaisuudet kartongin liimaamisessa.
Tähtinäineenä käytetty tärkkelys on voinut olla hydrolysoitu, mutta ei voinut akasta
hajotettu; dekstroosikvivalentille on annettu raja <10. Tunnetussa ratkaisussa alhaisen
20 substanssioasteen (DS:n) esterit oli esipehmitetty vedellä, joka sitten haihdutettiin pois.
Muut esterit esipehmitetty osalla tai koko määrällä diluenttia.

25 Tärkkelysasetaatin transglykosylaation tuotteesta valmistettu sulatelliimakoostumus on
esitetty myös FI-patentihakemuksessa 20020313.

25 Esillä oleva keksintö eroaa edellä esitetyistä tärkkelysasetaattipohjaisissa sulatelliimuista
useammassakin suhteessa. Tärkkelyspohjaisen komponentin molekyylipaino voi olla
samalla tasolla kuin FI-patenttihakemuksessa 20020313 kuvatulla tuotteella, mutta
glukoosipolymeerin substituentit ovat osittain erilaisia tai esterisubstituenttien ollessa
30 samoja niiden määrä eri glukoosirenkaan hiiliatomeissa eroaa.

35 Tärkkelysasetaatin transglykosylaation tuotteita voidaan käyttää myös polymeerien
valmistuksessa, esim. makroinitiaattoreina reaktion avaavassa polymeroinnissa tai
oligomeerien kytkennässä tärkkelysmotteisiin. Tuotteen esterointiasteella (yleensä
asetylointiasteella) voidaan vaikuttaa syntyvän polymeerin laatuun. Polymeerin reologiaan
nminaisuus vaikuttaa huomattavasti missä asemassa polymeeriketjut anhydro-
glukoosiyksikössä sijaitsevat. Ymmärrettävästi polymeroinnin initiointi yksinomaan

- asemista C-2 ja C-6 verrattuna initiointiin, joka tapahtuu asemista C-2, C-3 ja C-6 johtaa erilaiseen sivuketjujen orientoitumiseen ja siten erilaisiin fysikaalisiin ominaisuuksiin lopputuotteella. Koska tärkkelysasetaatin transglykosylaattituotteet sisältävät vain vähän vapaita hydroksyyli ryhmiä $DS > 2,5$ ja nekin sijaisevat lähes yksinomaan asemassa C-2 ja C-3 sekä hiilihydraattiketjun pääteryhmässä voi OH-ryhmien initioima renkaanavautumis- polymeraatio tai kytkentäreaktiot johtaa enemmän lohkopolymeeri- kuin oksastopolymeeri rakenteeseen.

- 10 Polymerointitavan mukaan tuotteilla on erilaiset sulamis- ja lasisiirtymälämpötilat. Alhaisen sulamispisteen tuotteita voidaan käyttää sulateliimoissa sellaisinaan ilman ulkoisia pehmittimiä. Korkeamman sulamislämmön tuotteet vaativat pehmituksen.

- 15 Vaikkei tässä keksinnössä esimerkein kuvatakaan tärkkelysesteri-polyesterikopolymeerien valmistusta ekstruusioteknisesti, todettakoon sen olevan teknisesti mahdollista, koska valmistetut tuotteet ovat täysin yhteensopivia 1 - 100 %:n osuudella esim. 6-kaprolaktonin kanssa. Periaatteessa siis transglykosylaattia voi seurata laktonimonomeerin lisäys, jolloin lopputuotteena saataisiin tärkkelysesteri-kopolyesterituote.

- 20 Reaktiotuote voidaan myös vetää nauhaksi reaktorin päässä olevasta suuttimesta, jäähdyltään, leikata tai jauhaa pulveriksi.

Tarvittaessa polymeerinen sulate voidaan juottaa nauhana veteen, pestä ja kuivata kuunnalla ilmalla tai alipaineella.

- 25 Keksinnön avulla saatavia tuotteita voidaan käyttää polymeerien valmistuksessa, esim. polyuretaanisynteesin esipolymeerinä, mailohapon kondensaatiopolymeerinnin suurikokoisena komonomeerina sekä 6-kaprolaktonin renkaanavaavan polymeroinnin makrokoinitatorina.

- 30 Keksinnön havainnollistamiseksi jäljempänä esitetään vertailevia esimerkkejä aikaisemmin tunnettuun teknologiaan. Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit valaisevat keksintöä:

Esimerkki 1

Tärkkelysasetaatin transglykosylaatio ekstruusioteknisesti katalyyttinä rikkihappo

35

Kokeet suoritettiin seuraavan yleisen menetelmätavan mukaisesti. Katalyyttinä käytetty rikkihappo liuotettiin käytettyyn dioliin. Liuos sekoitettiin ruiskuttamalla joko erillistä

- paineastiaa tai manuaalista annostelunaiskua käyrämällä kiinteän tärkkelysasetaatin joukkoon leijupetityyppisessä sekoittimessa (Forberg F50) tai pienien erien tapauksessa yleissekoittimessa. Tuotteeksi saatu pulverimainen massa syötettiin ekstruuderiiin joko sellaisenaan tai kompaktointina. Mikäli kompaktointia käytettiin, se suoritettiin
- 5 seulalevypuristimella, jossa oli matriisin ja vaipan jäähdytys- ja lämmitysmahdollisuus (-30...+150 °C) matriisin mittojen ollessa D/d 150/70 mm ja reikäluvun tyypillisesti 120.

- Matriisin paksuus oli tyypillisesti 30 mm ja reikien halkaisija 5 mm. Ekstruuderina käytettiin 1-ruuviekstruuderia (D35, L/D=25, modulaarinen ruuvi ja sylinteri). Ruuvissa oli
- 10 dispersiivisen sekoituksen/muokkauksen komponentit, tyypillisesti Maddock-tyyppiset. Ruuvin puolivälissä alkaen kompressio oli 1:3. Operointilämpötila vaihteli välillä 140 - 160 °C tapauksen mukaan. Ekstrudointiaika oli tyypillisesti 10-15 min. Ekstrudointi toistettiin tarvittaessa. Koeolosuhteet ja käytetyt raaka-aineet on tarkemmin kuvattu yhteisessä taulukossa (Taulukko 1).

15

Taulukko 1. Reaktio-olosuhteet

Koe	Tärkkelys- Asetaatti ^a		Etyleeni- Glykoli		Rikki- happo	Sylinterin lämpötila	Seoksen lämpötila	Läpimeno -kerrat / ekstruusio	Kompak- tointi- kerrat
	g	mol	g	mol	% ^d	°C	°C		
Koe 1	500	1,7	50	0,8	0,18	120	140	2	-
Koe 2	500	1,7	25	0,4	0,10	120	140 - 160	3	-
Koe 3	500	1,7	75	1,2	0,26	130	140	1	3
Koe 4	1000	3,4	100	1,6	0,18		140 - 160	3	-
Koe 5	1220 ^b	4,2	80	1,3	0,06		160	2	-
Koe 6 ₁	1000 ^c	3,4	37	0,6	0,04		160	1	-
Koe 6 ₂	1000 ^c	3,4	37	0,6	0,04		160	2	-

- 20 ^a Tärkkelysasetaatti valmistettu perunatärkkelyksestä, substituuioaste 2.7, Valmistaja VTT
Prosessit

^b Tärkkelysasetaattia oli kuivattu 1 h lämpötilassa 60 °C vakuumilämpökaapissa ennen käyttöä

^c Tärkkelysasetaattia oli kuivattu kiertoilmahuulessa 105 °C:ssa 12 h ennen käyttöä

- 25 ^d Rikkihapon määrä on %:na reaktioseoksen määrästä
Koe 6₁ Yhden kerran ekstrudoitu tuote
Koe 6₂ Kaksi kertaa ekstrudoitu tuote

- 30 Ekstrudoidut tuotteet puhdistettiin analyttisiin tarkoituksiin jauhamalla ne hienojakoiseksi pulveriksi, sekoittamalla pulveri n. 10 vrsimäärään ja sekoittamalla seosta 12 h. Sen jälkeen tuote suodatettiin, pestiin vedellä ja kuivattiin kiertoilmahuulessa. Keskimäärin

- vesiliukoisten reaktiotuotteiden osuus oli 20 %. Tuotesaannot on tarkemmin esitetty taulukossa 2. Vesiliukoisia tuotteita karakterisoitiin HPLC-tekniikalla, määrittämällä reagoimaton etyleeniglykoli ja anhydroglukoolipohjaisten mono- ja oligomeerien osuus vastaavatyypisten vertailunaineiden retentioaikojen perusteella. Tunnistetut sivutuotteet
- 5 olivat etyleeniglykolin asetaatti ja etikkahappo.

- Tuotteiden molekyylipainojakauma analysoitiin GPC-tekniikalla VTT Biotekniikassa. Asetyyლისaltö määritettiin joko NMR-analytiikan perusteella tai hydrolysoimalla asetyyli-ryhmät ja titraamalla syntynyt etikkahappo emäksellä.
- 10

Taulukko 2. Reaktiivisella ekstruusiolla valmistettujen tuotteiden karakterisointi

Koe	Polymeerituote					Vesiliukoiset tuotteet			% reaktioseoksesta	
	Saanto %	DS _{Ac}	Mw g/mol	Mn g/mol	Mw/Mn	Etyleeni- glykoli	1 AGU	2 AGU	Oligomeerit ≥ 3 AGU	
Koe 1	81,2	3,0 ^H	19 500	6 100	3,2	8,12	0,45	0,26		
Koe 2	93,7	3,0 ^H	18 700	7 000	2,6	4,64	0,30	0,18		
Koe 3	84,8	3,0 ^H	9 800	5 100	1,9	10,2	0,52	0,33		
Koe 4	81,4		26 300	7 700	3,4	8,10	0,27	0,20		8,2
Koe 5	72,6	2,2 ^{NMR}	10 937	4 970	2,2	4,00	0,33	0,16		8,0
Koe 6 ₁			322 835	43 771	7,4					
Koe 6 ₂	95,1		290 735	41 798	6,9	2,68	jalkia	jalkia		0,5

- 15 ^H Hydrolyyttisesti määritetty,
NMR NMR:llä määritetty
DS_{Ac}: asetyyli-ryhmien substituutioaste
AGU: anhydroglukoosiyksikkö
Koe 6₁ Yhden kerran ekstrudoitu tuote
20 Koe 6₂ Kaksi kertaa ekstrudoitu tuote

- NMR-tekniikalla määritettiin sitoutuneen etyleeniglykolin määrä. Kokeen 5 mukaiseen tuotteeseen oli sitoutunut 3 mol-% etyleeniglykolia, mikä vastaa polymerointiastetta DP = 34 olettaen, että etyleeniglykoli on polymerin pääteryhmä. Tulos vastaa suuruusluokaltaan
- 25 GPC:llä suoritettuja molekyylipainomäärityksiä.

Esimerkki 2

Vertailuesimerkki transglykosylaatioreaktion suorituksesta ilman ekstruusiota

- 30 Perunatärkkelyksestä valmistettu tärkkelysasetaatti (6,8 kg), jonka substituutioaste oli DS 2,8, lisättiin 50 l:n Lödige-reaktorin ja sekoitus kytkettiin päälle (sekoitin/homogeni-

saattori 85 rpm/1500 rpm). Joukkoon lisättiin etyleeniglykoli (6,4 kg), jonka joukkoon oli lisätty 14 g 93 % rikkihappoa. reaktioscosta sekoitettiin 30 min, minkä jälkeen kytkettiin vakuumi päälle ja aloitettiin reaktorin lämmitys 110 - 120 °C:een, missä lämpötilassa reaktioscosta pidettiin 1 h 15 min. Reaktion jälkeen kytkettiin vakuumipumppu pois päältä ja tuote saostettiin vedestä samalla sekoittaen. Reaktioscosta janhetaan vedessä ja suodatetaan valkoinen pulverimainen tuote sekä pestään vedellä pois ylimääräinen etyleeniglykoli. Puhdistetun tuotteen saanto oli n. 60 % ja molekyylipaino Mw 12 564 g/mol, mikä on samaa suuruusluokkaa kuin esimerkin 1 kokoon 5 mukaisen tuotteen.

- 10 Verrattacssa esimerkkien 1 ja 2 mukaisia tuloksia havaitaan, että tärkkelysasetaatin transglykosylaatioreaktio voidaan toteuttaa ekstruusioteknisesti käyttämällä diolikomponenttia vain 3,7 - 15 % laskettuna tärkkelysasetaatin määrästä, kun vertailuesimerkin mukaisessa tapauksessa (patentihakemuksen FI 20020313 mukainen menetelmä) on diolikomponenttia vastaavien tuloksien pääsemiseksi jouduttu käyttämään
- 15 massasuhdetta lähes 1:1 tärkkelysasetaattia ja diolikomponentille.

NMR-tekniikalla tutkittiin tässä vertailuesimerkissä 2 (patentihakemuksen FI20020313 mukainen menetelmä) valmistetun ja ekstruusioteknisesti valmistetun tuotteen (esimerkki 1, koe 5) asetyyliryhmäsisältöä ja asetyyliryhmien sijoittumista anhydroglukoosi-yksiköissä. Polymeerointiasteeltaan tuotteet olivat vastaavia. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

25 Taulukko 3 Valmistustavan vaikutus transglykosylaatiotuotteiden asetyyliryhmien jakautumiseen anhydroglukoosiyksiköissä

Koe	Mw (GPC)	DP (NMR)	DS _{Ac} tot	DS _{Ac} C-2	DS _{Ac} C-3	DS _{Ac} C-6	Glykoli-β % AGUsta
Esimerkki 1	10 937	43	2,21	0,72	0,70	0,79	1,2
Koe 5							
Esimerkki 2	12 564	47	2,43	0,88	1,01	0,53	1,0
(vertailu)							

30 Glykoli-β: glykoliin sitoutuneen C-1 anomeerisen hiilen konfiguraatio
 AGU: anhydroglukoosiyksikko
 DP: keskimääräinen polymeerointiaste
 DS_{Ac}: Asetyyliryhmien substituuatioaste

Tuoteanalyysi osoittaa, että ekstruusioteknisesti valmistetun tuotteen asetyyliryhmien jakauma on erilainen verrattuna vertailuesimerkin mukaiseen tuotteeseen, jossa

asetyyliryhmiä on merkittävästi lohjennut C-6 hiilestä. Ekstruusioteknisen tuotteen asetyyliryhmien jakauma on tasaisempi. Käytettäessä transglykosylaatiotuotetta polymeerien raaka-ainecna voidaan asetyyliryhmien jakaumalla vaikuttaa polymeerien rakenteeseen tapauksissa, joissa reaktio käynnistyy vapaista hydroksyyliyhmiä.

5

Esimerkki 3

Tärkkelysasettiin transglykosylaatio ekstruusioteknisesti katalyyttinä hypofosforihappo

- 10 Käytettiin vastaavanlaista menettelyä kuin esimerkissä 1. Lähtöaineina käytettiin 1000 g tärkkelysasettia (DS 2,8), 0,05 kg etyleeniglykolia ja 5 g hypofosforihappoa, joka oli liuotettu etyleeniglykoliin. Ekstrudointi tapahtui 170 -180 °C:n lämpötilassa ja ekstrudointiaika oli 10-15 min. Seosta kierrätettiin 2 kertaa ekstruuderin läpi. Tuotteen molekyylipaino oli GPC-tekniikalla määritettynä M_w 176 125 g/mol, M_n 22655 g/mol ja
- 15 M_w/M_n 7,8. Tuote oli väriltään selvästi vaaleampi kuin esimerkiksi 1 muukaiset tuotteet eli happokatalyytin valinnalla voidaan vaikuttaa tuotteen termiseen kestoon ekstruusiassa. Tuote puhdistettiin liuottamalla se asetoniin ja saostamalla vedestä sekä kuivaamalla. NMR-spektroskoopisessa karakterisoinnissa (^{31}P -spektri) havaittiin, että n. 60 % käytetystä forforihappo-katalyytistä oli sitoutunut tärkkelysasettiin kemiallisesti. Tarkasteltavassa
- 20 tuotteen asetyylisisältöä NMR-spektroskooppisesti havaittiin asetyylisisällön säilyneen erinomaisesti. Taulukossa 4 on esitetty asetyyliryhmien jakauma.

- 25 **Taulukko 4 Asetyyliryhmien jakauma hypofosforihappokatalyyttisesti ekstruusiotekniikalla valmistetussa tuotteessa**

Hiiliatomi	DS	Määritys - Kvantitatiivinen ^{13}C -NMR
C-2 + C-3 + C-6	2,77 (DStot)	Asetyylisignaalien (176 ja 23 ppm) suhde C-1 signaaleihin (97-103 ppm)
C-2	0,81	98 ppm (signaalien suhde kaikkiin C-1 signaaleihin)
C-3	0,9-1,0	$\text{DS}_{\text{tot}} - \text{DS}_{\text{C-2}} - \text{DS}_{\text{C-6}}$
C-6	0,9-1,0	Lähes täysin asetyloitunut

- 30 Tuloksen perusteella tuotteen polymeerirunko sisältää vapaita OH-ryhmiä C-2 asemassa keskimäärin yhden viittä anhydroglukoosia kohden ja kemiallisesti sitoutuneen forforin keskimäärin seitsemääkymmentä anhydroglukoosia kohden.

Esimerkki 4

Hypoforforihapon määrän vaikutus tärkkelysasetaatin ekstruusiotekniseen transglykosylaatioreaktioon

- 5 Suoriettiin vastaava koe kuin esimerkissä 3, mutta forforihappoa käytettiin vain puolet edellisestä määrästä. Muut lähtöainemäärät olivat samat. Reaktioaika oli 15 min ja ekstruuderin operointilämpötila 170 -180 °C. Ekstrudointikertojen lukumäärä oli 2. Tuotteen molekyylipaino määritettiin GPC-tekniikalla VTT Biotekniikassa. Tuloksen (M_w 199 062 g/mol, M_n 20 896 g/mol ja M_w/M_n 9,5) perusteella nähdään, että
- 10 happokomponentin määrällä voidaan vaikuttaa transglykosylaatiotuotteen molekyylipainoon ja -jakaumaan.

Esimerkki 5

- Kuumasulaliiman valmistaminen sekä ekstruusioteknisesti että panosprosessilla valmistetuista transglykosylaatiotuotteesta ja liimaominaisuuksien määrittäminen**
- 15

- Transglykosylaatiotuotteista (esimerkin 2 mukainen puhdistettu tuote = Liima 1, Esimerkin 1 kokoon 5 mukainen puhdistettu tuote = Liima 2 ja esimerkin 3 mukainen reaktionsens ilman puhdistusta = Liima 3) valmistettiin kuumasulaliimat sekoittamalla 100 g transglykosylaatiotuotetta ja 70 g trieryylisitraattia. Liimaseosta pidettiin sekoituksen jälkeen yli yön 80 °C:ssa lämpökaapissa. Sitten lämpötila nostettiin 135 °C:seen, missä lämmössä liimaa pidettiin 4 h, jonka jälkeen liimoista mitattiin sulaviskositeetit (Cone & plate viscometer, Research equipment London Ltd). Lämän jälkeen viskositeettia mitattiin tunnin välein. Mittaus suoritettiin 150 °C:ssa kierrosnopeudella 100 rpm.
- 20
- 25

Suraavassa taulukossa (taulukko 5) on esitetty viskositeettimittausten tulokset.

- 30 **Taulukko 5 Kuumasulaliimojen viskositeetti ajan funktiona**

Liima	Viskositeetti, P, Mittaus 150 °C, 100 rpm					
	4h /135°C	5h /135°C	6h /135°C	7h /135°C	8h /135°C	9h /135°C
Liima 1	3,9	3,2	4,2	4,1	4,2	4,3
Liima 2	5,2	3,4	3,6	3,6	3,5	3,5 ^a
Liima 3	14,0	14,0	-	14,0	14,4	14,7

^a Mittaus 10 h:n kuluttua

- 35 Verrattessa Liimoja 1 ja 2, joissa kummassakin on käytetty puhdistettuja transglykosylaatiotuotteita, havaitaan, että niiden viskositeettitaso ovat samaa luokkaa, samoin niiden viskositeettistabiiliisuus käytetyissä olosuhteissa, mikä toisaalta on

5 odotuksen mukainen, kun niiden molekyylipainot ovat lähellä toisiaan. Koe indikoi, että kummallakin tavalla valmistetusta, puhdistetusta tuotteesta voidaan valmistaa viskositeetiltaan vastaavat liimat. Kuitenkin on otettava huomioon, että ekstruusioteknisesti valmistetuista tuotteista saadaan paremmat tuotesaumut pinnoiteaktiivuu verrattuna, jossa syntyy enemmän vesiliukoisia tuotteita.

10 Liimoihin 1 ja 2 verrattuna Liima 3:lla on korkeampi viskositeetti, kuten myös molekyylipaino. Huomionarvoista on, että tämän liiman valmistuksessa on käytetty puhdistamatonta ekstruusiotuotetta. Silti liiman viskositeettistabiilisuus on hyvä, mikä indikoi, että stabiilin liimaformulation valmistamiseksi ei tarvita valtuuttamatta puhdistusvaihetta, mikä vaikuttaa selvästi prosessointikustannuksiin.

15 Hyvästä stabiilisuudesta merkinä on myös värin säilyminen alkuperäisellä, vaalean kellertävällä tasolla koko lämmitysprosessin aikana, vaikka liimoja säilytettiin lämpökaapissa (135 °C) avoimissa astioissa mittauksen välillä.

Mikäli sulateliima valmistetaan pesemättömästä reaktioseoksesta, jossa on käytetty rikkihappoa katalyytinä, saadaan tuotteeksi ruskehtava liima, joka tummuu kuumennuksen kestäessä odotetusti.

20

Kuumasulaliimojen tarttumisominaisuuksia testattiin levittämällä liimat sulana paperin pinnalle ja painamalla välittömästi toinen paperi liiman päälle. Liimasauman jäähtyttyä vedettiin liimatut paperit erilleen toisistaan, jolloin tuloksena oli 100 % kuiturepeämä paperissa kaikkien kolmen liiman tapauksessa eli liimaus oli onnistunut.

25

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä transglykosylaatiomotteiden valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan
 - tarkkelysjohtannainen saatetaan happamissa olosuhteissa reagoimaan sellaisen alkanolin kanssa, joka sisältää 1 - 6 hydroksyyli ryhmää, ja
 - reaktiotuote otetaan talteen sellaisenaan tai saatetaan jatkokäsittelyyn,
 tunnettu siitä, että
 - tarkkelysjohtannaisten ja alkanolin välinen transglykosylaatioreaktio suoritetaan reaktiivisessa ekstruusioprosessissa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktio suoritetaan olennaisesti ilman nestemäisiä väliaineita.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että tarkkelysjohtannaisesta, alkanolista ja happamasta katalyytistä muodostetaan seos, joka syötetään ekstruusiolaitteeseen, jossa seokseen tuodaan mekaanista energiaa ja lämpöä, ja transglykosylaatioreaktiota jatketaan ekstruusiolaitteessa, kunnes tuloksena saadaan polymeerisulatte.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktioseos johdetaan ekstruusiolaitteen läpi ainakin kahden, toisistaan erillisesti säädettävän lämmitysvyöhykkeen kautta reaktioseokseen ulkoisesti tuotavan lämpötilan määrän säätämiseksi.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ekstruusion lämpötila on 105 - 200 °C, edullisesti noin 110 - 190 °C.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ennen transglykosylaatioreaktion suorittamista alkanoli ja hapan aine sekoitetaan keskenään seoksen muodostamiseksi, ja seoksesta tuotetaan aerosoli, joka lisätään tarkkelysjohtannaiseen haluttua lopputuotteen moolimassaa vastaavana annostuksena seiseoksen tuottamiseksi.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkanolin määrä on noin 0,01 - 20 paino-%, edullisesti 0,1 - 10 paino %, tarkkelysjohtannaisen massasta ja alkanolin määrä on noin 0,0005 - noin 5 mooli-%, edullisesti noin 0,002 - noin 2,0 mooli-%, erityisen edullisesti noin 0,015 - 0,3 mooli-%, käytetyn tarkkelysjohtannaisen määrästä.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkanoli ja hapen aine syötetään aerosolina leijupeti-tyyppiseen sekoituslaitteeseen, jossa ne sekoitetaan jauhemuodossa olevan tärkkelysjohdannaisen kanssa esiseoksen tuottamiseksi.
- 5 9. Jonkin patenttivaatimuksen 6 - 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkanolin ja happaman aineen sekä mahdollisten muiden nestemäisten komikaalien pitoisuus valitaan siten, että kokonaisnestemäärä on pienempi kuin 30 %, edullisesti noin 5 - 25 %, tärkkelysjohdannaisista sisältävän esiseoksen kuiva-ainepitoisuudesta.
- 10 10. Jonkin patenttivaatimuksen 5 - 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktioseos kompaktoidaan ja haluttaessa granuloidaan ennen sen syöttämistä reaktiiviseen ekstruusiolaitteeseen.
- 15 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kompaktoitu esiseos syötetään reaktioseokseksi ekstruuderiin, joka on 1- tai 2-ruuvityyppiä.
- 20 12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että tärkkelysjohdannainen käsittää luonnontärkkelyksestä hapettamalla, hydrolysoimalla, silloitamalla, kationoimalla, oksastamalla, eetteröimällä tai esteröimällä valmistetun tuotteen.
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että tärkkelysjohdannainen on tärkkelysesteri tai -etteri.
- 25 14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkanolina käytetään alempaa alkanolia, jossa on 1 - 6 hiiliatomia ja 1 - 5, etenkin 1 - 3 hydroksyyli ryhmää.
- 30 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkanoli on metanoli, etanoli, n-propanoli, isopropanoli, n-butanoli ja sek-butanoli, substituoitu alempi alkoholi, kuten metoksimetanoli, etoksimetanoli, metoksimetanoli tai etoksimetanoli, tai alkoholi, joka sisältää 2 tai 3 hydroksyyli ryhmää, kuten etyleeniglykoli, propyleeniglykoli tai glyseroli.
- 35 16. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että happamana katalyyttinä käytetään vahvaa mineraalihappoa, kuten rikkihappoa, suolahappoa, typpihappoa, vahvaa orgaanista happoa, kuten para-tolueenisulfonihappoa,

metaanisulfonihappoa, bentseenisulfonihappoa tai trifluori-metaanisulfonihappoa, tai mono- tai polyalkyloitua aryyli- mono- tai polysulfonihappoa, kuten ksylecni- tai kumeenisulfonihappoa tai dodekyylihentseenisulfonihappoa, tai hapanta ioninvaihtohartsia.

5

17. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 15 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että happamana katalyyttina käytetään fosforipitoista happoa, kuten fosforihappoa $H_3P(O)_4$, alifosforihapoketta, H_3PO_2 tai fosforihapoketta, H_3PO_3 .

10

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että katalyyttin annetaan kemiallisesti sitoutua transglykosylaatio-tuotteeseen.

19. Tarkkelysjohtamaisen transglykosylaatiotuote, joka sisältää fosforipitoisesta haposta johdettuja anioneja, jotka ovat kemiallisesti sitoutuneet tuotteeseen.

15

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen tuote, tunnettu siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 18 mukaisesti.

21. Patenttivaatimuksen 19 mukaisen tuotteen käyttö polymeerien lähtöaineena.

L 5

1

(57) Tiivistelmä:

Menetelmä transglykosylaatiotuotteiden valmistamiseksi. Menetelmän mukaan tärkkelysjohdannainen saatetaan happamissa olosuhteissa reagoimaan sellaisen alkanolin kanssa, joka sisältää 1 - 6 hydroksyyli ryhmää, ja reaktion mone otetaan talteen sellaisenaan tai suutetaan jatkokäsittelyyn. Keksinnön mukaan tärkkelysjohdannaisen ja alkanolin välinen transglykosylaatioreaktio suoritetaan reaktiivisessa ekstruusioprosessissa, jolloin reaktio voidaan suorittaa olennaisesti ilman nestemäisiä väliaineita hyvällä saannolla. Keksintö koskee myös uusia tärkkelysjohdannaisien transglykosylaatiotuotteita, jotka sisältävät fosforipitoisesta haposta johdettuja anioneja, jotka ovat kemiallisesti sitoutuneet moneeseen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.